

Isotropic hexagonal boron nitride article prodn. - by sintering green body without mechanical pressure application

Publication number: DE4013025 (A1)

Publication date: 1990-10-31

Inventor(s): KRIEGESMANN JOCHEN DR [DE]; BRUDER LOTHAR [DE]; HOFER BEAT [CH]

Applicant(s): HTM AG [CH]; KRIEGESMANN JOCHEN [DE]

Classification:

- international: C04B35/583; C04B35/583; (IPC1-7): C04B35/58

- European: C04B35/583

Application number: DE19904013025 19900424

Priority number(s): CH19890001641 19890428

Also published as:

DE4013025 (C2)

CH677923 (A5)

Cited documents:

DE2629960 (B2)

DE4003809 (A1)

DE2601294 (C3)

US4097293 (A)

US2887393 (A)

[more >>](#)

Abstract of DE 4013025 (A1)

Prodn. of a polycrystalline article with an isotropic microstructure based on hexagonal boron nitride with a boron nitride content of at least 80% involves (a) pre-compacting a powder mixt. contg. boron nitride powder and a sintering aid to a green body of at least 50% theoretical density, and (b) sintering, without mechanical pressure application, at max. 2400 deg.C to at least 55% theoretical density, the article undergoing no vol. increase during sintering. USE/ADVANTAGE - The article is useful in electronics, in the steel industry (esp. in horizontal continuous casting and near-net shape casting) and as a crucible material. The process allows prodn. of a boron nitride article with an isotropic microstructure without use of mechanical pressure during sintering.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide



⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯

28.04.89 CH 1641/89

⑯ Anmelder:

HTM AG, Biel, Bern, CH; Kriegesmann, Jochen, Dr.,
5410 Höhr-Grenzhausen, DE

⑯ Vertreter:

Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal
Tech; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob,
P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Meister, W., Dipl.-Ing.; Hilgers, H., Dipl.-Ing.;
Meyer-Plath, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Ehnold, A.,
Dipl.-Ing.; Schuster, T., Dipl.-Phys.; Goldbach, K.,
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Aufenanger, M., Dipl.-Ing.,
Pat.-Anwälte, 8000 München

⑯ Aktenzeichen: P 40 13 025.8
⑯ Anmeldetag: 24. 4. 90
⑯ Offenlegungstag: 31. 10. 90

⑯ Erfinder:

Kriegesmann, Jochen, Dr., 5401 Höhr-Grenzhausen,
DE; Bruder, Lothar, 5481 Waldorf, DE; Hofer, Beat,
Derendingen, Solothurn, CH

⑯ Herstellung von Bornitrid-Formkörpern

Es werden polykristalline Formkörper auf Basis von hexagonalen Bornitrid hergestellt. Dabei wird eine Pulvermischung, die Bornitrid und Sinterhilfsmittel enthält, zu einem Grünkörper mit einer Dichte von mindestens 50% der theoretischen Dichte vorverdichtet. Anschließend wird ohne Anwendung von mechanischem Druck bei einer Temperatur von maximal 2400°C bis zu einer Dichte von mindestens 55% der theoretischen Dichte gesintert.

Durch das Verfahren kann auf die beim heißisostatischen Pressen erforderliche kostspielige und aufwendige Hülltechnik verzichtet werden. Dadurch entfällt ebenfalls der große maschinelle Aufwand der Entkapselung. Durch das Verfahren kann als Rohmaterial Bornitridpulver verwendet werden, welches B_2O_3 enthält. Durch die eingesetzten Sinterhilfsmittel wird dieses in Bornitrid umgewandelt.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern aus hexagonalem Bornitrid ohne mechanische Druckaufbringung.

Hexagonales Bornitrid zeichnet sich durch eine Reihe wertvoller Eigenschaften aus wie ausgezeichnetes elektrisches Isolationsvermögen, welches auch bei hohen Temperaturen erhalten bleibt, relativ niedriger Wärmeausdehnungskoeffizient und hohe Wärmeleitfähigkeit sowie die hieraus resultierende gute Temperaturwechselbeständigkeit, die geringe Benetzungbarkeit durch geschmolzene Metalle wie Zink, Aluminium, Eisen und Kupfer, Nicht-Metalle wie Silizium und Bor und nichtmetallische Verbindungen wie Glas und Kryolith. Diese Eigenschaften verleihen Formkörpern aus Bornitrid große Bedeutung im Einsatz in der Elektronik, der Stahlindustrie, hier besonders beim horizontalen Strangguß und dem Near-shape Casting Verfahren, und dem Einsatz als Tiegelmaterial.

Das hexagonale Bornitrid ist das nächste strukturelle Analogon von Graphit. Das Gitter ist graphitartig, die Schichten liegen jedoch genau aufeinander, außerdem ist die Struktur durch die Aufeinanderfolge von Atomen des Bors und Stickstoffes längs der Z-Achse gekennzeichnet. Wie beim Graphit liegt auch beim Bornitrid eine kovalente Bindung vor. Ein wesentlicher Unterschied zum Graphit besteht aber in der elektrischen Leitfähigkeit. Während beim Graphit eine relativ hohe elektrische Leitfähigkeit vorliegt, kann man Bornitrid auf Grund etwas anderer Bindungsverhältnisse als Nichteiter bezeichnen. Aus der kovalenten Bindung resultiert ein sehr unbewegliches Kristallgitter, was durch die geringen Selbstdiffusionskoeffizienten von Bor und Stickstoff ausgedrückt wird.

Bornitridsinterkörper sind bekannt. So ist zum Beispiel durch Heißpressen von BN-Pulvern bei Temperaturen 2000°C ein hoher Verdichtungsgrad möglich. Das Heißpressen hat aber erhebliche wirtschaftliche Nachteile. So kann während eines Sinterzyklus in der Regel immer nur ein Teil heißgepreßt werden.

Außerdem können so nur geometrische einfache und meist nur kleine Teile hergestellt werden. Das Bornitrid reagiert mit dem Matrizenmaterial, so daß nach jedem Zyklus Teile der Form erneuert werden müssen. Des weiteren muß das Formenmaterial bei jedem Zyklus mit aufgeheizt werden, was energetisch gesehen von großem Nachteil ist. Technisch nachteilig wäre, daß Formkörper, die durch Heißpressen hergestellt wurden, ein irreversibles Quellen beim Erwärmen und eine starke Anisotropie in ihren Eigenschaften zeigen. Die starke Anisotropie wird durch ein gerichtetes Kornwachstum beim Preßvorgang hervorgerufen.

Dieser Nachteil kann vermieden werden durch die Anwendung der heißisostatischen Preßtechnik (HIP), bei der durch ein inertes Gas als Druckübertragungsmedium ein allseitiger Druck auf den Formkörper ausgeübt wird. Damit eine Verdichtung auf diese Art stattfinden kann, muß die Oberfläche der Formkörper dicht, d. h. ohne offene Porosität sein. Dies ist aber nur möglich, wenn das Pulver oder ein daraus durch ein spezielles Formgebungsverfahren vorgeformter Körper mit einer gasdichten Hülle, wie sie aus den Druckschriften De-PS 26 01 294, EP 00 84 369 B1 und "Development and Evaluation of Hot Isostatically Compacted Boron Nitride" von M. C. Brockway et al, AD 7 09 620 v. Juli 1970, Battelle Memorial Institute, Columbus Laboratories, bekannt sind, versehen werden.

Aber auch das HIP ist wirtschaftlich gesehen nicht besonder attraktiv, so ist die Hülltechnik aufwendig und die Hüllmaterialien sind sehr kostspielig. Außerdem ist das Entkapseln mit einem großen maschinellen Aufwand verbunden.

Aus der US-A 40 97 293 ist ein Sinterverfahren zur Herstellung von verstärkten Verbundmaterialien von faseriger Struktur mit einem überwiegenden Anteil eines carbidischen und/oder nitridischen Hartstoffs bekannt. Die Verwendung von Bornitrid ist u. a. auch erwähnt. Das erhaltene Material ist anisotrop.

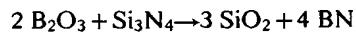
Es stellt sich somit die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Formkörpern auf der Basis von Bornitrid, das sich durch ein isotropes Mikrogefüge kennzeichnet, vorzuschlagen, bei dem kein mechanischer Druck aufgewendet werden muß.

Ein solches Verfahren existiert bisher noch nicht. Durch Heißpressen oder heißisostatisches Pressen läßt sich Bornitrid möglicherweise dadurch verdichten, daß das stets im Rohstoff vorliegende B_2O_3 als Sinterhilfsmittel wirkt. Boroxid kann aber bei hohen Temperaturen bei matrizenfreiem Sintern nicht als Sinterhilfsmittel aktiv werden, da es bei hohen Temperaturen instabil wird und verdampft.

Erfnungsgemäß wurde dieses Problem gelöst, indem man das für das matrizenfreie Sintern flüchtige Sinterhilfsmittel B_2O_3 durch ein stabileres Sinterhilfsmittel ersetzt. Ein solches Sinterhilfsmittel ist z. B. Kieselsäure mit viskositätserniedrigenden Zusätzen. Es handelt sich bei diesen Sinterhilfsmitteln normalerweise um Verbindungen eines Elementes der dritten oder vierten Haupt- oder Nebengruppe des periodischen Systems oder um Mischungen derselben. Besonders bewährt haben sich die Oxide des Mg, B, Al, Si, Y, La sowie der Lanthaniden alleine oder in Kombination. Der Anteil dieser Sinterhilfsmittel beträgt maximal 20 Gew.-%.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit das im Anspruch 1 definierte Verfahren.

Neben dem direkten Zusatz von Kieselsäure, die sich vorteilhaft in hochdisperser Form eignen, kann die Kieselsäure indirekt während des Sinterns durch die Zugabe von Si_3N_4 nach folgender Reaktion gebildet werden:



Dies hat den Vorteil, daß das für das matrizenfreie Sintern ungünstige B_2O_3 zu Bornitrid reduziert wird. Ein weiterer Vorteil ist, daß mit dieser Methode auch B_2O_3 -reiche, d. h. kostengünstige Bornitrid-Pulver verwendet werden können. Schließlich weisen B_2O_3 -reiche Pulver in der Regel geringe Korngrößen und damit eine relativ hohe Reaktionsfreudigkeit auf.

Die nach der Erfindung hergestellten Formkörper zeichnen sich durch ein isotropes Mikrogefüge aus. Der Gehalt an polykristallinem, hexagonalem Bornitrid beträgt mindestens 80%, die Dichte der Formkörper mindestens 55%, vorzugsweise mehr als 90% der theoretisch möglichen Dichte. Die Körper wurden aus Bornitrid hergestellt, dessen Boroxid-Gehalt 15 Gew.-% nicht überschreitet. Die Sinterung erfolgte unter Schutzgasatmosphäre (vorzugsweise 1 MPa) bei Temperaturen bis 2400°C in einem Hochdruck-Autoklaven, dies ermöglicht eine im Anschluß an die Sinterung folgenden Druckaufbringung, bei der die schon zu 95% dichten Formkörper bis zu mindestens 98% der theoretischen Dichte nachverdichtet werden. Dieser aufgewendete Druck liegt bei 1–300 MPa. Die verwendeten Pulver-Gemische wurden durch spezielle Formgebungsverfah-

ren zu Grünkörpern vorgeformt.

Für Bornitrid gab es bisher noch gar keine Möglichkeit, durch ein druckloses Sintern eine Verdichtung zu erreichen. Erschwerend kommt beim Bornitrid hinzu, daß die durch den Formgebungsprozess verbogenen, plättchenförmigen Kristalle durch Relaxationsvorgänge während des Sinterprozesses sich aufrichten und auf diese Weise zu einer Volumenexpansion des Formkörpers führen. Daher hatten bisherige Sinterversuche immer zu einem Volumenzuwachs geführt. Überraschenderweise wird eine Volumenexpansion im erfundungsgemäßen Verfahren nicht nachgewiesen.

Zur Herstellung der Formkörper wurde ein Bornitridpulver verwendet, dessen Boroxid-Gehalt maximal 20 Gew.-% und der Anteil an metallischen Verunreinigungen maximal 0,2 Gew.-% beträgt. Die spezifische Oberfläche des Bornitridpulvers liegt in einem Bereich von 10–60 m²/g (nach der BET-Methode gemessen). Die mittlere Korngröße des Pulvers ist <5 µm.

Die als Sinterhilfsmittel verwendeten Pulver zeichnen sich durch eine Reinheit von mehr als 99 Gew.-% aus.

Die spezifische Oberfläche dieser Pulver liegt in einem Bereich von 5–30 m²/g (nach der BET-Methode gemessen). Die mittleren Korngrößen betragen vorzugsweise bis zu 3 µm, können aber je nach angewandtem Sinterhilfsmittel bis zu 10 µm betragen.

Beispiele für Sinterhilfsmittel sind Mischungen von SiO₂ oder Si₃N₄ und MgO bzw. Y₂O₃.

Die verschiedenen Versätze werden mit einem H₂O freien Dispersionsmedium naßvermischt und nach der Trocknung durch Formgebungsverfahren wie axiales oder isostatisches Pressen, Strangenpressen, Schlicker-, Folien-, Druck- oder Spritzguß zu Grünkörpern vorgeformt. Um eine möglichst hohe Verdichtung zu erzielen und eine gute Handhabung der Rohlinge zu gewährleisten, enthalten die Versätze 0,5 bis 6% eines temporären Binde- und/oder Gleitmittels auf der Basis von Polysaccharid oder Polyvinylalkohol. Bei der Auswahl des Gleit- und/oder Bindemittels wurde darauf geachtet, daß der nach der Zersetzung vorliegende freie Kohlenstoff 0,05 Gew.-% nicht überschreitet, damit eine Verfärbung des Endproduktes ausgeschlossen ist.

Die Dichte der vorgeformten Körper sollte für den anschließenden Sinterprozeß mindestens 50% der theoretisch möglichen Dichte betragen. Das anschließende Entwachsen erfolgt unter Sauerstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 300–600°C, um eine vollständige Zersetzung des Gleit- und/oder Bindemittels zu gewährleisten.

Die entwachsenen Formkörper werden in den Hochdruckautoklaven eingebracht und unter Vakuum oder einem Schutzgasdruck von 0,01–300 MPa und einer Temperatur bis zu 2400°C ohne die Aufwendung von mechanischen Druck gesintert.

Die nach dem Sinterprozeß aus dem Hochdruckautoklaven entnommenen Formkörper bestehen zu über 80% aus polykristallinem, hexagonalem Bornitrid und weisen eine Dichte von über 95% der theoretisch möglichen Dichte auf.

Zum besseren Verständnis des Wesens der Erfindung werden folgende konkrete Ausführungsbeispiel der erfundungsgemäßen Verfahren angeführt:

Beispiel 1

Eine Mischung aus 85% Bornitrid-Pulver mit einem Boroxid-Gehalt von 3,9 Gew.-% und metallischen Verunreinigungen von 0,12 Gew.-%, einer spezifischen

Oberfläche von 12 m²/g (nach BET gemessen) und einer mittleren Korngröße von 3 µm, 5,0% Si₃N₄ mit einer Reinheit von 99,5%, einer spezifischen Oberfläche von 19 m²/g (nach BET gemessen) und einer mittleren Korngröße von 1 µm, 4,7% YAG (3 Y₂O₃ · 5 Al₂O₃) mit einer Reinheit von 99,9%, einer spezifischen Oberfläche von 7 m²/g (nach BET gemessen) und einer mittleren Korngröße von 2 µm, und 5,3% Y₂O₃ mit einer Reinheit von 99,6, einer spezifischen Oberfläche von 5,6 m²/g (nach BET gemessen) und einer mittleren Korngröße von 1 µm, wurde mit 3 Gew.-% eines Gleit- und Bindemittels auf der Basis von Polyvinylalkohol versetzt und mit Alkohol als Dispersionsmedium über 3 Stunden im Tauermischer naßvermischt. Nach dem anschließenden Granulieren wurde der Versatz in einer Gummihülle bei 150 MPa Flüssigkeitsdruck kaltisostatisch zu einem Zylinder von 50 mm Durchmesser und 120 mm Höhe verpreßt. Der gepreßte Grünkörper wies eine Dichte von 1,55 g/m³ (entspricht 61% der theoretisch möglichen Dichte) auf. Das Entwachsen des Formkörpers wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Aufheizen bis 350°C in 3 h und einer Haltezeit von 3 h, anschließend Temperaturerhöhung auf 500°C innerhalb von 2 h und einer erneuten Haltezeit von 2 h. Der entwachsene Formkörper wurde in den Hochdruckautoklaven eingebracht und bei 2000°C und einer Haltezeit von 1 h gesintert. Die Aufheizrate bis 2000°C betrug 15°C/min. Der gesamte Sinterprozeß fand unter einem konstanten Stickstoff von 1 MPa statt. Nach einer Abkühlzeit von 4 h wurde der Körper dem Hochdruckautoklaven entnommen. Der Formkörper wies bei isotropem Mikrogefüge eine Dichte von 2,46 g/cm³ (entspricht 97,1 der theoretisch möglichen Dichte) auf.

Beispiel 2

Eine Mischung aus 90% Bornitrid-Pulver mit einem B₂O₃-Gehalt von 10 Gew.-%, einer spezifischen Oberfläche von 53 m²/g (nach BET gemessen) und einer Korngröße von 1 µm und 10% Si-Pulver mit einer Reinheit von 99,1% und einer Korngröße 8% wurde unter den in Beispiel 1 genannten Bedingungen aufbereitet, zu Formkörpern gleicher Abmasse vorgeformt und unter gleichen Bedingungen entwachsen. Nach dem Einbringen in den Hochdruckautoklaven wurde der Formkörper unter einem konstanten Stickstoffdruck von 1 MPa unter folgenden Bedingungen gesintert: Aufheizen bis 1100°C mit 15 K/min, bis 1500°C mit 2 K/min, bis 2000°C mit 15 K/min. Die Haltezeit bei 2000°C betrug 1 h. Die Aufheizrate zwischen 1100°C und 1500°C wurde so niedrig gewählt, damit folgende Reaktionen stattfinden können:

- 1) 2 B₂O₃ + 3 Si → 4 B + 3 SiO₂
- 2) 4 B + 2 N₂ → 4 BN
- 3) 3 Si + 2 N₂ → Si₃N₄

und somit eine vollständige Umsetzung von B₂O₃ und Si in BN und SiO₂, und von noch freiem Si in Si₃N₄ gewährleistet ist. Die Abkühlzeit betrug wieder 4 h wie nach Beispiel 1. Der dem Hochdruckautoklaven entnommene Körper wies ein isotropes Mikrogefüge und eine Dichte von 2,17 g/cm³ (entspricht 96,3% der theoretisch möglichen Dichte) auf.

Beispiel 3

Eine Mischung aus 91% Bornitrid-Pulver mit einem

Boroxid-Gehalt von 0,1 Gew.-%, einer spezifischen Oberfläche von $13 \text{ m}^2/\text{g}$ (nach BET gemessen), und einer mittleren Korngröße von $1 \mu\text{m}$, 5,0% SiO_2 in hochdisperser Form mit einer Reinheit > 99,9% und 4% MgO mit einer Reinheit > 99,8%, einer spezifischen Oberfläche von $52,5 \text{ m}^2/\text{g}$ (nach BET gemessen) und einer mittleren Korngröße von $0,5 \mu\text{m}$ wurde entsprechend den unter Beispiel 1 genannten Bedingungen aufbereitet, vorgeformt und entwachst. Aufheizrate, Temperatur und Haltezeit entsprachen den unter Beispiel 1 genannten Parametern. Während des gesamten Sinterprozesses wurde jedoch der Stickstoffdruck konstant auf 1 bar gehalten. Die Abkühlzeit betrug wieder um 4 h.

Die entnommenen Formkörper wiesen bei isotropem Mikrogefüge eine Dichte von $2,21 \text{ g/cm}^3$ (entspricht 95,3% der theoretisch möglichen Dichte) auf.

Beispiel 4

Der Formkörper aus Beispiel 3 wurde nach der Dichtebestimmung nochmals in den Hochdruckautoklaven eingebracht und bei einer Temperatur von 1700°C und einem Stickstoffdruck von 200 MPa nachverdichtet. Die Haltezeit betrug 0,5 Stunden. Ein Nachverdichten ohne Hülle war möglich, da bei Körpern mit einer Dichte von > 95% der theoretisch möglichen Dichte keine offene Porosität mehr vorliegt.

Nach dem Abkühlen und der Entnahme aus dem Hochdruckautoklaven wies der Formkörper bei isotropem Mikrogefüge eine Dichte von $2,30 \text{ g/cm}^3$ (entspricht 99,2% der theoretisch möglichen Dichte) auf.

Beispiel 5

Eine Mischung aus 82 Gew.-% Bornitrid-Pulver mit einem Sauerstoffgehalt von 10 Gew.-%, einer spezifischen Oberfläche von $50 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer Korngröße von kleiner als $1 \mu\text{m}$, 18 Gew.-% Siliciumnitrid mit einer Reinheit von 98%, einer spezifischen Oberfläche von $19,4 \text{ m}^2/\text{g}$ und der Korngröße von kleiner als $0,7 \mu\text{m}$ wurde mit Hexan als Dispergierungsmittel 12 h lang vermischt. Nach anschließendem Granulieren wurde der Versatz in einer Gummihülle bei 150 MPa Flüssigkeitsdruck kaltisostatisch zu einem Zylinder von 20 mm Durchmesser und 120 mm Höhe verpreßt.

Der gepreßte Grünkörper wies eine Dichte von $1,28 \text{ g}/\text{cm}^3$ (entspricht 54% der theoretischen Dichte) auf. Der Formkörper wurde in einen Hochdruckautoklaven eingebracht und bei 2000°C und einer Haltezeit von 30 min gesintert. Die Aufheizrate bis 2000°C betrug 20 K/min. Der gesamte Sinterprozeß fand unter einem konstanten Stickstoffdruck von 50 bar statt. Nach einer Abkühlzeit von 6 h wurde der Körper dem Hochdruckautoklaven entnommen.

Der Formkörper wies bei isotropem Mikrogefüge eine Dichte von $1,37 \text{ g}/\text{cm}^3$ (entspricht 58% der theoretischen Dichte) auf.

Beispiel 6

Eine Mischung aus 82 Gew.-% Bornitrid-Pulver mit einem Sauerstoffgehalt von 10 Gew.-%, einer spezifischen Oberfläche von $50 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer Korngröße von kleiner als $1 \mu\text{m}$ und 18 Gew.-% Aluminiumnitrid-Pulver mit einer Reinheit von 98% und einer Teilchengröße von kleiner als $5 \mu\text{m}$ wurde entsprechend den unter Beispiel 5 genannten Bedingungen aufbereitet und verpreßt. Der gepreßte Grünkörper wies eine Dichte von

$1,34 \text{ g}/\text{m}^3$ (entspricht 56% der theoretischen Dichte) auf. Aufheizrate, Temperatur und Haltezeit entsprechen den unter Beispiel 5 genannten Parametern.

Der entommene Formkörper wies bei isotropem Mikrogefüge eine Dichte von $1,39 \text{ g}/\text{cm}^3$ (entspricht 58% der theoretischen Dichte) auf.

Beispiel 7

10 Eine Mischung aus 83 Gew.-% Bornitrid-Pulver mit einem Sauerstoffgehalt von 10 Gew.-%, einer spezifischen Oberfläche von $50 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer Korngröße von kleiner als $1 \mu\text{m}$, 12 Gew.-% Aluminiumnitrid-Pulver mit einer Reinheit von 98% und einer Teilchengröße von kleiner als $5 \mu\text{m}$ und 5 Gew.-% Siliciumnitrid-Pulver mit einer Reinheit von 98%, einer spezifischen Oberfläche von $19,4 \text{ m}^2/\text{g}$ und der Korngröße von kleiner als $0,7 \mu\text{m}$ wurde entsprechend den unter Beispiel 5 genannten Bedingungen aufbereitet und verpreßt. Der gepreßte Grünkörper wies eine Dichte von $1,30 \text{ g}/\text{m}^3$ (entspricht 55% der theoretischen Dichte) auf. Aufheizrate, Temperatur und Haltezeit entsprechen den unter Beispiel 5 genannten Parametern.

Der entnommene Formkörper wies bei isotropem Mikrogefüge eine Dichte von $1,38 \text{ g}/\text{cm}^3$ (entspricht 58% der theoretischen Dichte) auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines polykristallinen Formkörpers mit isotropem Mikrogefüge auf der Basis von hexagonalem Bornitrid mit einem Bornitridgehalt von mindestens 80%, dadurch gekennzeichnet, daß eine Pulvermischung, die Bornitridpulver und Sinterhilfsmittel enthält, zu einem Grünkörper mit einer Dichte von mindestens 50% der theoretischen Dichte vorverdichtet wird und ohne Aufbringen eines mechanischen Drucks und einer Temperatur von maximal 2400°C bis zu einer Dichte von mindestens 55% der theoretischen Dichte gesintert wird, wobei der gebildete Formkörper während des Sinterprozesses keinerlei Volumenzunahme erfährt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bis zu einer Dichte von mindestens 90% der theoretischen Dichte gesintert wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Bornitridpulver maximal 20 Gew.-% B_2O_3 enthält und die mittlere Korngröße des Bornitridpulvers nicht größer ist als $5 \mu\text{m}$.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Sinterhilfsmittel mindestens teilweise SiO_2 verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens teilweise Al_2O_3 verwendet wird.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Sinterhilfsmittel während dem Sinterprozeß *in situ* gebildet wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als zusätzliche Sinterhilfsmittel die Oxide des Mg, B, Y, La sowie der Lanthaniden allein oder in Mischungen verwendet werden.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Sinterhilfsmittel bis max. 20 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge an Bornitrid und Sinterhilfsmittel in der Pulvermischung enthalten sind und/oder darin in

situ gebildet werden.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden An- sprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulver- mischung bei der Vorverdichtung durch axiales Pressen, isostatisches Pressen, Strangpressen, 5 Schlickerguß, Folienguß, Druckguß oder Spritzguß in die gewünschte Form gebracht wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden An- sprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Sinter- 10 rung in einer Schutzgasatmosphäre oder im Vaku- um erfolgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Sinterung ohne Aufbringen eines mechanischen Druckes in einer Stickstoffatmosphäre bei einem N₂-Druck von 15 0,01 – 300 MPa durchgeführt wird.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden An- sprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Körper ohne Hülle durch heißisostatisches Pressen bei Drücken von 1 – 300 MPa auf eine Dichte von min- 20 destens 98% der theoretischen Dichte gebracht wird.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

— Leerseite —